

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5398024号  
(P5398024)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 5 D</b>	<b>5/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 D 5/26 B
<b>C 2 5 D</b>	<b>5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 D 5/50
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 15/08 A

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-542815 (P2010-542815)	(73) 特許権者	390003193 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区四番町2番地12
(86) (22) 出願日	平成21年10月14日(2009.10.14)	(74) 代理人	110000419 特許業務法人太田特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/005369	(72) 発明者	松原政信 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内
(87) 国際公開番号	W02010/070795		
(87) 国際公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)		
審査請求日	平成24年5月11日(2012.5.11)	審査官	市枝 信之
(31) 優先権主張番号	特願2008-324309 (P2008-324309)		
(32) 優先日	平成20年12月19日(2008.12.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面処理鋼板上に樹脂層を積層した樹脂被覆鋼板であって、

前記表面処理鋼板は、

原板となる鋼板表面に粒状の金属錫が不連続に分散して析出しているとともに原板の鉄の一部が露出しており、

前記鋼板表面に分散する粒状金属錫は、

鋼板表面上に占める錫面積率が5～95%であり、

錫量が0.1～13g/m<sup>2</sup>であり、

粒状金属錫の平均錫粒子サイズが0.5～50μmであり、

前記表面処理鋼板上に積層された樹脂層は前記露出した原板の鉄と密着していることを特徴とする樹脂被覆鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加工密着性に優れた樹脂被覆鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、樹脂を被覆してなる鋼板を絞り加工や絞り加工後のさらなるストレッチ加工、絞り加工後のさらなるしごき加工、絞り加工後のさらなるストレッチ加工としごき加工を併

用する加工、などの厳しい加工を施してなる缶胴部と、缶底部とが一体で加工成形された缶体に天板を巻締めた缶が製造されている。これらの缶体においては、厳しい成形加工中および成形加工後に被覆樹脂が剥離もしくは破断することがないように、鋼板に対する樹脂の優れた密着性が要求される。そのため、これらの缶体用の素材として、加工密着性に優れたクロメート皮膜を表面に形成させたティンフリースチールなどのクロメート処理鋼板に有機樹脂を被覆した樹脂被覆クロメート処理鋼板が用いられていた。

#### 【0003】

しかし、樹脂被覆クロメート処理鋼板を用いた缶体においては、樹脂層に鋼板面に達する微細な孔や亀裂が生じた場合、クロメート処理鋼板が耐食性に乏しいために、特に酸性度の大きな内容物を充填した場合に、鋼板の腐食が急速に進行しやすいという問題点があった。

10

そのため、酸性度の大きな内容物を缶に充填した場合においても、優れた耐食性を示す錫めっき鋼板に樹脂を被覆してなる樹脂被覆錫めっき鋼板の適用が試みられたが、錫めっき層に対する樹脂の密着性、特に缶体加工時におけるフィルム加工密着性に乏しく、上記のような厳しい加工用途であってもフィルム加工密着性に優れた材料の開発が求められていた。特に、ぶりきは錫酸化膜と被覆温度が低い影響でTFSよりもフィルム密着性に劣るといった問題点もあった。

一般に、飲料缶に使用するめっき鋼板には主としてぶりき（錫めっき鋼板）とTFS（電解クロムめっき鋼板）が有るが、腐食性の高い内容物の充填には錫の犠牲防食作用を利用できる、ぶりきの方がTFSよりも耐食性に優れている。ぶりきは錫酸化膜の存在（有機樹脂フィルムとの密着性を阻害する）と、錫の融点（232）以上での被覆が困難（錫が溶融して流動性を帯び、加熱設備に付着する）であるため、錫の融点以上での被覆が困難であり、製缶後のフィルム密着性はTFSに劣るのが現状である。

20

一方、TFSは耐食性においてはぶりきに劣るが、表層にはフィルム密着性に優れたクロムオキサイド皮膜が存在すると共に、232以上の温度での被覆が可能であり（クロムの融点＝約1800）製缶後のフィルム密着性はぶりきよりも優れる。

#### 【0004】

上記のような問題点を解決するため、特許文献1には、ノーリフロー錫めっき鋼板（錫溶融処理をしない錫めっき鋼板）またはリフロー錫めっき鋼板（錫溶融処理をした錫めっき鋼板）の錫めっき層上にシランカップリング剤塗布層を設け、さらに有機樹脂皮膜を積層してなる樹脂被覆錫めっき鋼板が記載されている。

30

#### 【0005】

【特許文献1】特開2002-285354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

しかし、特許文献1の樹脂被覆錫めっき鋼板の処理は新たな付加処理となるため、ぶりきの製造コストは高くなるだけでなく、絞り加工後にさらにストレッチ加工としごき加工を併用して缶体に成形加工した場合、成形加工途中で缶体の上部で樹脂が剥離することがあり、缶体加工時における樹脂の加工密着性に問題があった。

40

本発明は、上記の問題点を解決し、厳しい成形加工時においても、樹脂の加工密着性に優れた樹脂被覆鋼板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

(1) 本発明の樹脂被覆鋼板は、  
表面処理鋼板上に樹脂層を積層した樹脂被覆鋼板であって、  
前記表面処理鋼板は、  
原板となる鋼板表面に粒状の金属錫が不連続に分散して析出しているとともに原板の鉄の一部が露出しており、  
 前記鋼板表面に分散する粒状金属錫は、

50

鋼板表面上に占める錫面積率が5～95%であり、  
 錫量が0.1～13g/m<sup>2</sup>であり、  
 粒状金属錫の平均錫粒子サイズが0.5～50μmであり、  
 前記表面処理鋼板上に積層された樹脂層は前記露出した原板の鉄と密着していることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明の樹脂被覆鋼板は、鋼板上に粒状の金属錫を析出するように錫めっきを施し、その上に樹脂層を積層するので、従来よりも優れた加工密着性を示す樹脂被覆鋼板を提供することができる。

10

また、錫が粒状であるため、樹脂層は密着性の良好な鉄面と接着すると同時に、凹凸によるアンカー効果で従来のフラットな表面の錫めっき鋼板よりも樹脂層との密着性が大幅に向上する。

また、錫を粒状に析出させた表面処理鋼板は錫の融点(232)以上の温度での被覆が可能であり、製缶後の樹脂層の密着性もTFS並の優れた密着性を示す。すなわち、従来の錫めっき鋼板はその表面全面に錫の結晶粒が存在するため、錫の融点以上で被覆を行うと、錫熔融処理時に熔融した錫が流動性を有し、外観が不均一になると同時に、被覆時に加熱設備に錫が付着するなどの弊害が生じるため錫の融点以上の被覆は困難であるが、本発明の表面処理鋼板上の粒状錫は、錫の融点以上の温度に加熱しても、熔融した錫粒子同士が結合せず流動性を有しないため、錫の融点以上での被覆が可能となる。

20

さらに、本発明の、錫を粒状に析出させた表面処理鋼板の製造方法は、硫酸錫めっき浴を用いることができ、この浴は、従来のフェロスタン錫めっき浴成分のPSA(フェノールスルホン酸)ではなく、安価な硫酸を用いるため、めっき浴のコストダウン、およびCODの低減にも繋がる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[鋼板]

本発明の表面処理鋼板の原板として用いる鋼板としては、一般的に缶用に用いられている低炭素アルミキルド熱間圧延板を焼鈍した後、調質圧延した板厚=0.15～0.3mmの冷延鋼板や、焼鈍後さらに冷間圧延を施して強度を増加させた冷延鋼板等が、用途に応じて用いられる。また、ニオブ、チタンを添加した非時効性極低炭素鋼から製造した冷延鋼板も適用可能である。これらの冷延鋼板を電解脱脂し酸洗した後、鋼板上に錫めっき層を形成させて表面処理鋼板とする。

30

【0010】

[めっき浴]

表面処理鋼板は、本発明においては、硫酸錫めっき浴を用いることができる。

硫酸錫めっき浴の組成としては、

硫酸濃度：10～100g/L、

硫酸錫濃度：10～200g/L、

添加剤(界面活性剤)：10～200cc/L、

界面活性剤としては、アルファティックタイプのものを好ましく用いることができ、例えば、テクニスタン・アディティブ(Tecnic, JPKK社製)が挙げられる。

40

添加剤(酸化防止剤)：1～200cc/L、

酸化防止剤としては、ヒドロキノン系のヒドロキシキノン、ジヒドロキシナフタレンなどを好ましく用いることができ、例えば、テクニスタン・アンチオキシダント(Tecnic, JPKK社製)が挙げられる。

めっき条件としては、めっき電流密度：2～30A/dm<sup>2</sup>、電気量：5～100C/dm<sup>2</sup>、めっき浴温度：20～60、の範囲が好適である。

【0011】

50

## 〔表面錫面積率〕

鋼板上に分散して析出させる粒状金属錫の鋼板上で占める面積、すなわち表面錫面積率は、5～95%とする。好ましくは、20～80%とする。表面錫面積率が5%未満では、耐食性や加工性が著しく悪くなるので、少なくとも5%以上の錫面積率が必要である。

表面錫面積率が95%を超えると、鉄の露出面積が少なくなり、樹脂層の密着性向上に寄与しない。樹脂層との密着性向上のためには、少なくとも鉄の露出面積が5%以上必要であるからである。

この鋼板上の表面錫面積率は、表面を電子顕微鏡で観察したものを第1画像とし、鋼板表面上に分散し存在する粒状錫を化学的に除去した後、再度電子顕微鏡写真で観察したものを第2画像とし、得られた両画像をコンピュータ画像処理によって比較することによって求めることができる。

10

## 【0012】

## 〔粒状金属錫の錫めっき量〕

鋼板表面上の粒状金属錫の錫めっき量は、5%以上の面積で鉄表面を露出させる観点から、0.1～1.3g/m<sup>2</sup>の範囲とすることが必要である。好ましくは、0.5～5.6g/m<sup>2</sup>である。錫めっき量が0.1g/m<sup>2</sup>未満では、耐食性が不足するので好ましくない。特に、錫溶融（リフロー）処理を行うと、めっきした錫の全てがFe-Sn合金化し、耐食性だけでなく、加工性も著しく悪くなるので、少なくとも0.1g/m<sup>2</sup>以上の錫めっき量を必要とする。一方、1.3g/m<sup>2</sup>を超えると、鉄が表面に露出されなくなり、樹脂層の密着性向上に寄与しない。

20

## 【0013】

## 〔粒状錫〕

鋼板上にめっきした錫が粒状になる理由はよく解明されていないが、酸化膜が形成された鉄表面上に、少量の錫めっきをした場合、錫の濡れ性が、鉄酸化膜の部分部分で異なるため一様な厚みの錫めっき層が形成されにくいものと考えられる。

また、粒状金属錫の平均粒子サイズ（平面からみた粒子径の平均径）は、0.5～50μmとする。好ましくは、2～20μmとする。0.5μm未満では粒子サイズが小さすぎて、凹凸による樹脂層のアンカー効果が充分得られず、樹脂層の密着性向上に寄与しない。一方、平均粒子サイズが50μmを超える場合は、電解処理上の制約から錫の電着が困難となる。

30

## 【0014】

## 〔錫溶融処理〕

上記の粒状金属錫を形成させた後に、表面処理鋼板を錫の融点温度以上に加熱する錫溶融処理を施すことができる。錫溶融処理は、均一にめっきされた少ない錫めっき量においても、優れた耐腐食性を確保するため、表面処理鋼板上における粒状金属錫の面積率を拡大するとともに、緻密な鉄-錫合金を主体とする合金層を形成させることを目的とする。錫溶融処理には、一般的にぶりきの製造に用いられている抵抗加熱法、誘導加熱法を単独で、あるいは併用する方法等が適用できる。

## 【0015】

## 〔樹脂層の積層〕

本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は、上記のようにして得られた表面処理鋼板の片面または両面に、樹脂層となる樹脂フィルムを積層することにより得られる。樹脂層としては、加熱後も加工性に優れる熱可塑性樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレンテレフタレート・エチレンイソフタレート共重合体、ブチレンテレフタレート・ブチレンイソフタレート共重合体などのポリエステル樹脂、あるいはこれらのポリエステル樹脂の2種類以上をブレンドした樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、およびそれらをマレイン酸変性したもの、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体などのポリオレフィン樹脂、6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、さらに上記のポリエステ

40

50

ル樹脂とアイオノマーをブレンドしたものからなる単層の樹脂層、さらにこれらの樹脂の2種類以上からなる複層の樹脂層などが挙げられる。

【0016】

樹脂層の厚さとしては、樹脂層積層作業のしやすさ、樹脂被覆表面処理鋼板の成形加工した後の成形体（缶など）における樹脂層の表面処理鋼板との密着強度、耐食性および経済性等の観点から10～100μmであることが好ましい。

これらの樹脂層は、樹脂ペレットを加熱溶融し、それを押出機のTダイから押し出して所望の厚さのフィルムに製膜したものを、粒状金属錫が形成されている表面処理鋼板上に積層することによって形成される。

この樹脂層の積層方法としては例えば熱接着法が挙げられ、樹脂フィルムを、所定の温度範囲に加熱した表面処理鋼板に樹脂フィルムを当接するとともに、1対の加圧ロールで両面から挟み付けて加圧して接合する。

なお、本発明の製造方法によれば、製膜した樹脂フィルムを延伸加工を施して二軸配向とした樹脂フィルムであっても、錫の融点温度より高い温度（例えば250）で熱接着することができる。

【実施例】

【0017】

以下、本発明を、実施例1～64及び比較例1～23を用いて具体的に説明する。

[表面処理鋼板の作成]

表1の「板厚」の欄に示す低炭素冷延鋼板を用い、アルカリ水溶液中で電解脱脂 - 水洗、硫酸酸洗 - 水洗した後、硫酸錫浴を用い、下記に示す錫めつき条件及び表1～4に示す条件で粒状金属錫を形成し、錫溶融処理を施さないものと施したものとを作成した。次いで、樹脂を積層する基板である表面処理鋼板を、200、220、250の3段階に加熱し、粒状金属錫上に樹脂層を積層した。

<錫めつき条件>

硫酸錫めつき組成

硫酸濃度：52g/L（20cc/L）

硫酸錫濃度：90g/L（Snとして50g/L）

硫酸錫めつき用添加剤（界面活性剤）：50cc/L

（テクニスタン・アディティブ・Technic, JPKK社製）

硫酸錫めつき用添加剤（酸化防止剤）：20cc/L

（テクニスタン・アンチオキシダント・Technic, JPKK社製）

一方、比較例では、錫めつき条件として、通常ぶりきめつき浴組成（フェロスタン浴）を用いた。

PSA（フェノールスルホン酸）濃度：60g/L

硫酸錫濃度：54g/L（Snとして30g/L）

添加剤A（エトキシ化 - - ナフトール）：3g/L

添加剤B（エトキシナフトールスルホン酸）：3g/L

【0018】

10

20

30

【表 1】

表一1 試料明細 (Sn=1.4, 2.8g/m<sup>2</sup> ラミ温度 200℃)

		錫めっき 量(g/m <sup>2</sup> )	めっき電 流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	表層錫面 積率(%)	平均錫粒 子サイズ (μm)	錫熔融処 理(リフロー)	ラミネート 温度	備考		
実施例 1	粒状錫	1.4	2	5	8	なし	200℃			
2			5	50	4					
3			15	80	2					
4			30	97	0.3					
5		2.8	1	5	10					
6			3	50	5					
7			10	80	3					
8			20	97	0.5					
9		有り	1.4	2	5	8		200℃		
10				5	50	4				
11				15	80	2				
12				30	97	0.3				
13			2.8	1	5	10				
14				3	50	5				
15				10	80	3				
16				20	97	0.5				
比較例 1	通常ぶ り き	1.4	10	100	0.2	なし				
2					0.2	有り				
3		2.8		100	0.3	なし				
4					0.3	有り				
5		TFS			50	-	-		なし	
6		口一毛板			-	-	-		なし	

【 0 0 1 9 】

10

20

30

【表 2】

表一2 試料明細 (Sn=1.4, 2.8g/m<sup>2</sup>, ラミ温度 220°C)

		錫めっき 量(g/m <sup>2</sup> )	めっき電 流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	表層錫面 積率(%)	平均錫粒 子サイズ ( $\mu$ m)	錫熔融処 理(リフロー)	ラミネート 温度		
実施例 17	粒状錫	1.4	2	5	8	なし	220°C		
18			5	50	4				
19			15	80	2				
20			30	97	0.3				
21		2.8	1	5	10	なし			
22			3	50	5				
23			10	80	3				
24			20	97	0.5				
25		粒状錫	1.4	2	5	8		有り	
26				5	50	4			
27				15	80	2			
28				30	97	0.3			
29	2.8		1	5	10	有り			
30			3	50	5				
31			10	80	3				
32			20	97	0.5				
比較例 7	通常ぶり き	1.4	10	100	0.2	なし			
8					0.2	有り			
9		2.8		100	0.3	なし			
10					0.3	有り			
11	TFS		50		-	-	なし		
12	口一毛板		-		-	-	なし		

10

20

【 0 0 2 0 】

【表 3】

表一3 試料明細 (Sn=1.4, 2.8g/m<sup>2</sup> ラミ温度 250°C)

		錫めっき 量(g/m <sup>2</sup> )	めっき電	表層錫面	平均錫粒	錫溶融処	ラミネート		
実施例 33	島状ぶり き	1.4	2	5	8	なし	250°C		
34			5	50	4				
35			15	80	2				
36			30	97	0.3				
37			1	5	10				
38			3	50	5				
39		10	80	3					
40		20	97	0.5					
41		1.4	なし	2	5	8		有り	
42				5	50	4			
43				15	80	2			
44				30	97	0.3			
45				1	5	10			
46				3	50	5			
47		10	80	3					
48		20	97	0.5					
比較例 13	通常ぶり き	1.4	10	100	0.2	なし	比較例一15		
14						0.2		有り	
15		2.8		100	0.3	なし			
16						0.3		有り	
17	TFS		50	-	-	なし			
18	口一毛板		-	-	-				

10

実施例一38

20

【 0 0 2 1 】

【表 4】

表一4 試料明細 (Sn=0.5, 13g/m<sup>2</sup> ラミ温度 220°C)

		錫めっき量(g/m <sup>2</sup> )	めっき電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	表層錫面積率(%)	平均錫粒子サイズ(μm)	錫熔融処理(リフロー)	ラミネート温度		
実施例 49	島状ぶりき	0.5	5	5	4	なし	220°C		
50			10	50	2				
51			30	80	1				
52			50	97	0.2				
53		13	0.2	5	50				
54			1	50	20				
55			3	80	10				
56			6	97	2				
57		0.5	5	5	4			有り	
58			10	50	2				
59			30	80	1				
60			50	97	0.2				
61		13	0.2	5	50				
62			1	50	20				
63			3	80	10				
64			6	97	2				
比較例 19	通常ぶりき	0.5	10	100	0.1	なし			
20				100	0.1	有り			
21		13		100	0.4	なし			
22				100	0.4	有り			
23	TFS		50	-	-	なし			
24	ローモ板		-	-	-	なし			

## 【 0 0 2 2 】

## [ 表面観察 ]

図 1 は、本発明の粒状金属錫を析出させた状態の表面処理鋼板の表面観察写真 (SEM 像) であり、図 2 は、通常ぶりきの表面観察写真である。錫めっき量は、共に 2.8 g / m<sup>2</sup> とした。

図 1 に示すように、平均粒子径 10 μm の粒状金属錫が、鉄素地が一部露出した鋼板上に不連続に粒状に分散析出していることが分かる。

一方、通常ぶりきでは、小さな金属錫粒子が鋼板上にべったりと析出しており、鉄素地は露出してない。

また、図 3 は、図 1 の表面処理鋼板を 232 以上に加熱し、錫めっきの熔融処理を行った状態の表面処理鋼板の表面観察写真 (SEM 像) である。

図 4 は、通常ぶりきの熔融処理後の表面観察写真である。

図 3 に示すように、熔融処理を行うと粒状金属錫はその面積を広げるが、酸化した鉄素地の上には金属錫が存在できず鉄素地の一部は露出した状態のままであり、粒状金属錫は鋼板上に不連続に粒状に分散していることが分かる。

## 【 0 0 2 3 】

## [ 樹脂被覆鋼板の作成 ]

次に、上記表面処理鋼板の片面 (缶内面側になる面) に、エチレンテレフタレート・エチレンイソフタレート共重合体 (PETI) の厚さ 28 μm の透明無延伸フィルムを積層するとともに、他の片面 (缶外面側になる面) に、エチレンテレフタレート・エチレンイソフタレート共重合体 (PETI) にチタン系白色顔料を 20 質量% 含有させた白色の厚さ 16 μm のホワイト無延伸フィルムを、表 1 ~ 4 に示すラミネート温度条件で積層し、

樹脂フィルムの積層終了後は直ちに冷却して樹脂被覆鋼板を作成した。

【 0 0 2 4 】

[ 1 s t カップの製造 ]

次に、表 1 ~ 4 に示す実施例 1 ~ 6 4 及び比較例 1 ~ 2 3 の樹脂被覆表面処理鋼板を、直径：151mmのブランクに打ち抜いた後、透明無延伸フィルム被覆面がカップ内面側となるようにして（ホワイト無延伸フィルムを被覆した面が缶の外面となる）、絞り比：1.64の1段絞り加工を施して絞り、1stカップ、B/M缶、CHS缶を作成し、透明無延伸フィルム被覆面が測定面となるようにして、密着性評価用の試片を作成した。

これらの試片を引張試験機にかけてSピール強度を測定した。

また、1stカップ、B/M缶、CHS缶のカップ先端デラミ（フィルム剥離）の有無を観察した。

10

さらに、樹脂被覆表面処理鋼板自体（表には平板と記載）についても、Sピール強度を測定するとともに、ラミネート後の外観を目視で確認した。

なお、ここで、1stカップは板を絞り加工して製造したものをいい、B/M缶は1stカップをさらに絞り、しごき加工して缶径が小さく側壁高さの高い缶に成形したものをいい、CHS缶はB/M缶をさらにトリム、加熱（215、30秒）、フランジ、ネック加工して製造したものをいう。

【 0 0 2 5 】

上記評価結果を表 5 ~ 8 に示す。

【 0 0 2 6 】

20

【表 5】

表一5 密着性評価結果 (Sn=1.4, 2.8g/m<sup>2</sup> ラミ温度 200°C)

	ラミネート後の外観	密着性評価結果						備考	
		平板(ラミ板)Sピール強度	1stカップ		B/M缶		CHS後		
			デラミ	Sピール強度	デラミ	Sピール強度	デラミ		Sピール強度
実施例 1	○	1.7	○	0.8	○	1.1	○	1.9	
2	○	1.7	○	0.7	○	1.1	○	1.9	
3	○	1.7	○	0.5	○	1.1	○	1.9	
4	○	1.7	○	0.2	○	1.1	○	1.9	
5	○	1.5	○	0.8	○	1	○	1.8	
6	○	1.5	○	0.7	○	1	○	1.8	
7	○	1.5	○	0.5	○	1	○	1.8	
8	○	1.5	○	0.2	○	1	○	1.8	
9	○	1.7	○	0.8	○	1.1	○	1.9	
10	○	1.7	○	0.7	○	1.1	○	1.9	
11	○	1.7	○	0.5	○	1.1	○	1.9	
12	○	1.7	○	0.2	○	1.1	○	1.9	
13	○	1.5	○	0.8	○	1	○	1.8	
14	○	1.5	○	0.7	○	1	○	1.8	
15	○	1.5	○	0.5	○	1	○	1.8	
16	○	1.5	○	0.2	○	1	○	1.8	
比較例 1	○	1.6	△	0.05	○	1	△	1.8	
2	○	1.6	△	0.03	○	1	△	1.8	
3	○	1.4	×	0.02	○	0.9	×	1.5	
4	○	1.4	×	0.02	○	0.9	×	1.5	
5	○	1.9	○	0.9	○	1.2	○	2	
6	○	1.9	○	0.8	○	1.2	○	2	

30

40

【 0 0 2 7 】

【表 6】

表一6 密着性評価結果 (Sn=1.4, 2.8g/m<sup>2</sup> ラミ温度 220°C)

	ラミネート 後の外観	密着性評価結果							
		P板(ラミ板) Sピール強度	1stカット		B/M缶		CHS後		
			テラミ	Sピール強度	テラミ	Sピール強度	テラミ	Sピール強度	
実施例 1	○	1.9	○	0.9	○	1.2	○	1.9	
18	○	1.9	○	0.8	○	1.2	○	1.9	
19	○	1.9	○	0.5	○	1.2	○	1.9	
20	○	1.9	○	0.2	○	1.2	○	1.9	
21	○	1.7	○	0.9	○	1.1	○	1.8	
22	○	1.7	○	0.8	○	1.1	○	1.8	実施例一22
23	○	1.7	○	0.5	○	1.1	○	1.8	
24	○	1.7	○	0.2	○	1.1	○	1.8	
25	○	1.9	○	0.9	○	1.2	○	1.9	
26	○	1.9	○	0.8	○	1.2	○	1.9	
27	○	1.9	○	0.5	○	1.2	○	1.9	
28	○	1.9	○	0.2	○	1.2	○	1.9	
29	○	1.7	○	0.9	○	1.1	○	1.8	
30	○	1.7	○	0.8	○	1.1	○	1.8	
31	○	1.7	○	0.5	○	1.1	○	1.8	
32	○	1.7	○	0.2	○	1.1	○	1.8	
比較例 7	○	1.8	△	0.05	○	1.2	△	1.8	
8	○	1.8	△	0.03	○	1.2	△	1.8	
9	○	1.6	△	0.02	○	1	×	1.5	比較例一9
10	○	1.6	△	0.02	○	1	×	1.5	
11	○	2.1	○	0.8	○	1.3	○	2	
12	○	2.1	○	0.8	○	1.3	○	2	

10

20

【 0 0 2 8 】

【表7】

表一7 密着性評価結果 (Sn=1.4, 2.8g/m<sup>2</sup> ラミ温度 250°C)

	ラミネート 後の外観	密着性評価結果							
		基板(ラミ板) Sピール強度	1stカップ		B/M缶		CHS後		
			テラミ	Sピール強度	テラミ	Sピール強度	テラミ	Sピール強度	
実施例 3	○	2	○	1	○	1.3	○	1.9	
34	○	2	○	0.9	○	1.3	○	1.9	
35	○	2	○	0.5	○	1.3	○	1.9	
36	○	2	○	0.2	○	1.3	○	1.9	
37	○	1.8	○	1	○	1.2	○	1.8	
38	○	1.8	○	0.9	○	1.2	○	1.8	実施例一38
39	○	1.8	○	0.5	○	1.2	○	1.8	
40	○	1.8	○	0.2	○	1.2	○	1.8	
41	○	2	○	1	○	1.3	○	1.9	
42	○	2	○	0.9	○	1.3	○	1.9	
43	○	2	○	0.5	○	1.3	○	1.9	
44	○	2	○	0.2	○	1.3	○	1.9	
45	○	1.8	○	1	○	1.2	○	1.8	
46	○	1.8	○	0.9	○	1.2	○	1.8	
47	○	1.8	○	0.5	○	1.2	○	1.8	
48	○	1.8	○	0.2	○	1.2	○	1.8	
比較例 1	○	1.9	△	0.05	○	1.2	△	1.8	
14	○	1.9	△	0.03	○	1.2	△	1.8	
15	○	1.7	△	0.02	○	1.1	×	1.5	比較例一15
16	○	1.7	△	0.02	○	1.1	×	1.5	
17	○	2.2	○	0.76	○	1.5	○	2	
18	○	2.2	○	0.7	○	1.5	○	2	

10

20

【 0 0 2 9 】

【表 8】

表一8 密着性評価結果 (Sn=0.5, 13g/m<sup>2</sup> ラミ温度 220°C)

	密着性評価結果							
	基板(ラミ板) Sピール強度	1stカップ		B/M缶		CHS後		
		デラミ	Sピール強度	デラミ	Sピール強度	デラミ	Sピール強度	
実施例 4	1.9	○	1	○	1.5	○	1.9	
50	1.9	○	0.9	○	1.5	○	1.9	
51	1.9	○	0.7	○	1.4	○	1.9	
52	1.9	○	0.3	○	1.4	○	1.9	
53	1.7	○	0.7	○	1	○	1.8	10
54	1.7	○	0.5	○	1	○	1.8	
55	1.7	○	0.4	○	0.9	○	1.8	
56	1.7	○	0.2	○	0.9	○	1.8	
57	1.9	○	1	○	1.5	○	1.9	
58	1.9	○	0.9	○	1.5	○	1.9	
59	1.9	○	0.7	○	1.4	○	1.9	
60	1.9	○	0.3	○	1.4	○	1.9	
61	1.7	○	0.7	○	1	○	1.8	
62	1.7	○	0.5	○	1	○	1.8	
63	1.7	○	0.4	○	0.9	○	1.8	
64	1.7	○	0.2	○	0.9	○	1.8	20
比較例 1	1.8	△	0.05	○	1.2	△	1.8	20
20	1.8	△	0.03	○	1.2	△	1.8	
21	1.6	×	0.01	○	0.8	×	1.5	
22	1.6	×	0.01	○	0.8	×	1.5	
23	2.1	○	0.8	○	1.3	○	2	
24	2.1	○	0.8	○	1.3	○	2	

## 【0030】

実施例1～64のカップは、1stカップにおいて、Sピール強度は、1stカップで0.2kg/15mm以上の値を示し、缶成形加工時の際の樹脂フィルムの加工密着性に優れていた。さらに、1stカップ、B/M缶及びCHS缶のカップ先端デラミは観察されなかった。

これに対し、比較例1～4、7～10、13～16は、1stカップに成形加工を行った際に、カップ先端部の樹脂フィルムと表面処理鋼板とが密着性不良となり、カップ先端部にデラミが発生した。

## 【0031】

本発明において、密着性向上の要因は、以下のように考えられる。表面処理鋼板の状態での評価としては、例えば、実施例22と比較例9とで比較すると、錫めっき量(Sn=2.8g/m<sup>2</sup>)、被覆時の表面処理鋼板加熱温度(ラミネート温度=220)は同じであるが(表2参照)、1stカップのSピール強度は40倍の有意差が有る(表5参照)。

また、対応する図1と図2の錫めっき後の表面処理鋼板の外観を比較すると、錫の電着形態に差が有り、実施例22の粒状金属錫を形成した表面処理鋼板は、表層錫面積率が50%、平均錫粒子サイズが5μmで、錫粒子が大きく凹凸の多い表面となっているのに対し、比較例9の通常ぶりきは、表層錫面積率が100%、平均錫粒子サイズが0.3μmで、凹凸の少ない表面となっていることが分かる。同様のことは、その他の実施例、比較例についても言えることである。

## 【0032】

また、1stカップの状態での密着性評価としては、例えば、実施例22と比較例9とにおいて樹脂フィルムの密着性(Sピール強度)に大きく差が見られる1stカップの缶

10

20

30

40

50

壁（Sピール強度試験後の表面処理鋼板表面）を観察すると、粒状錫めっきを施した表面処理鋼板表面は、めっき凹部（錫の電着が無く、鉄表面が露出している部分）に接着していた樹脂フィルムの跡がシュリンク状になっていることが観察される（図5参照）。

また、樹脂フィルム側の剥離面を観察すると、凝集破壊した樹脂フィルムが観察され、密着力が高いことを示している（図6参照）。

これに対し、従来の通常ぶりきの剥離界面を観察したところ、表面処理鋼板側（図7：参照）と樹脂フィルム側（図8参照）とで、その差が見られず、いずれも密着性の低い界面剥離として観察される。

なお、これらは、他の実施例、比較例（例えば、錫めっき量が $1.4\text{ g/m}^2$ の錫めっき量の場合）や錫熔融処理を施した場合の試料を比較しても同様の傾向が見られる。

#### 【0033】

次に、被覆時の表面処理鋼板加熱温度（ラミネート温度）を高くした場合の実施例について考察する。例えば、実施例38と比較例15は、錫めっき量が $2.8\text{ g/m}^2$ 、ラミネート温度が250で、同じ条件で樹脂フィルムを積層したものであるが、積層後の樹脂フィルムの外観に差があり、粒状金属錫が形成されている実施例38はその外観が良好であるが、比較例15は樹脂フィルム側から観察すると錫の熔融ムラが見られ、不均一な外観となった。また、各B/M缶、CHS缶における樹脂フィルムの密着性も実施例の方が著しく優れる傾向を示した。

#### 【0034】

以上説明したように、本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は、絞り加工、絞り加工後のさらなるストレッチ加工、絞り加工後のさらなるしごき加工、のいずれの加工を施しても、成形加工時において樹脂フィルムが剥離することなく、安定した、また、より過酷な絞り加工後にさらにストレッチ加工としごき加工を併用する加工を施す缶体成形加工時においても、樹脂フィルムが剥離することがなく、安定して優れた加工密着性を示す。

#### 【0035】

なお、従来、被覆樹脂の密着性の評価法として、加工前の平板の状態でTピール強度を測定していたが、加工密着性を必ずしも正確に反映していないと考えられるので、本発明においては、剥離強度としてのSピール強度を採用した。すなわち、絞り加工後さらにストレッチ加工としごき加工を併用して加工して缶体に成形するような厳しい成形加工を施した場合の、加工中および加工後の密着性（加工密着性）を正確に反映する評価法としてSピール強度を採用した。

Sピール強度とは、樹脂被覆表面処理鋼板を絞り加工を施してカップに成形加工し、カップ側壁から試片を切り出し、その試片の樹脂膜の剥離強度で加工密着強度を評価するものである。

#### 【0036】

Sピール強度の具体的な測定方法を以下に示す。

まず、樹脂被覆表面処理鋼板から、直径154mmのブランクを打ち抜き、絞り比：1.64で第一段の絞り加工を施して、径：96mm、高さ：42mmの絞りカップを成形する。このカップから、カップ高さ方向：30mm、カップ周方向：120mmの大きさで絞りカップの側壁部を切り出して平板状に曲げ戻した後、図9の平面図に示すようなサイズのT字形の試片71をプレス金型を用いて打ち抜く。

次いで、図10に示すように、カッターナイフを用いて試片71の一方（右）の端部71aの密着強度測定面（図示では手前の面）に、表面処理鋼板面に達するように切れ目72を入れる。

さらに、図11および図12に示すように、スコア加工用ダイセットを用いて、密着強度測定面（切れ目72を入れた面）と反対の側（図示では裏側の面）にスコア73を入れた後、スコア部を折り曲げて表面処理鋼板のみを切断する。この時、密着強度測定面においては、被覆樹脂は切断されることなく、切断分離された表面処理鋼板の両側に繋がったまま残っている。

次いで、図13に示すように、試片ホルダー74の試片挿入部74aに片端部71aを

10

20

30

40

50

挿入して、試片71を試片ホルダー74に固定した後、試片ホルダー74の上部74bと試片71の他方の端部71bとを、引張試験機の両チャック部で挟んで引張り、被覆樹脂を表面処理鋼板から強制剥離して引張強度を測定し、この値をSピール強度とした。

【0037】

上記のようにして測定されるSピール強度は、試片の巾15mmにおいて、0.2kg/15mm以上であることが好ましい。Sピール強度が0.2kg/15mm未満であると、絞り加工後さらにストレッチ加工としごき加工を併用した製缶加工などの厳しい成形加工において安定した良好な加工密着性が得られない。

【産業上の利用可能性】

【0038】

本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は、従来の樹脂被覆鋼板の欠点である密着性を改善することによって、加工性を低下させずに、耐腐食性を向上させたものであり、かつ、簡易な方法で連続製造が可能であり、優れた特性を有する樹脂被覆鋼板を安定して提供することができ、工業的な価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明の粒状金属錫を析出させた状態の表面処理鋼板の表面観察写真（SEM像）である。

【図2】通常ぶりきの表面観察写真（SEM像）である。

【図3】図1の表面処理鋼板を232以上に加熱し、錫めっきの溶融処理を行った状態の表面処理鋼板の表面観察写真（SEM像）である。

【図4】通常ぶりきの溶融処理後の表面観察写真（SEM像）である。

【図5】1stカップの缶壁（Sピール強度試験後の表面処理鋼板表面）を観察した表面観察写真（SEM像）である。

【図6】1stカップの缶壁（Sピール強度試験後の樹脂フィルム側表面）を観察した表面観察写真（SEM像）である。

【図7】従来の通常ぶりきの表面処理鋼板側の剥離界面を観察した表面観察写真（SEM像）である。

【図8】従来の通常ぶりきの樹脂フィルム側の剥離界面を観察した表面観察写真（SEM像）である。

【図9】Sピール強度測定用の試片の形状を示す平面図である。

【図10】Sピール強度測定用の試片の被覆樹脂フィルム面に切れ目を入れた状態を示す平面図である。

【図11】Sピール強度測定用の試片にスコアを入れた状態を示す平面図である。

【図12】スコアを入れた部分の形状を示すSピール強度測定用の試片の部分断面図である。

【図13】Sピール強度測定用の試片を試片ホルダーに入れて強度測定をする状態を示す概略斜視図である。

【符号の説明】

【0040】

71：試片

71a：試片の一方の端部

71b：試片の他方の端部

72：切れ目

73：スコア

74：試片ホルダー

74a：試片挿入部

74b：試片ホルダー上部

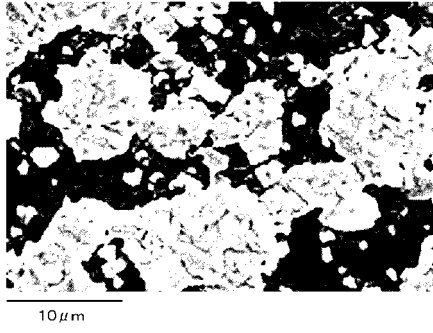
10

20

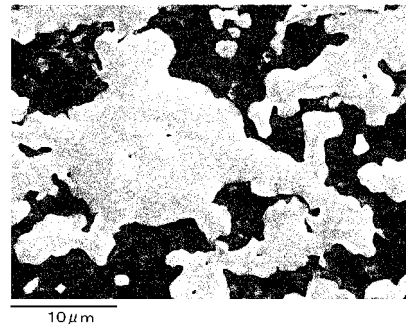
30

40

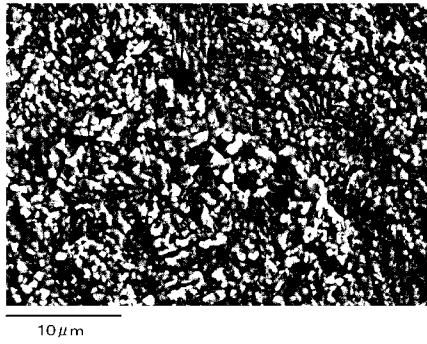
【 図 1 】



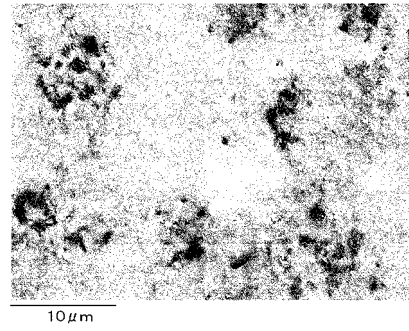
【 図 3 】



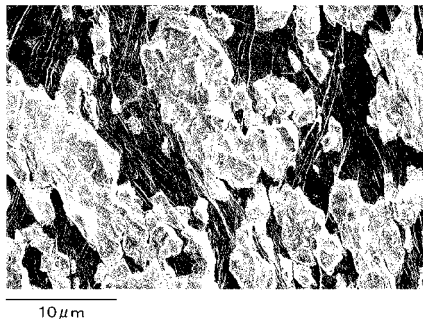
【 図 2 】



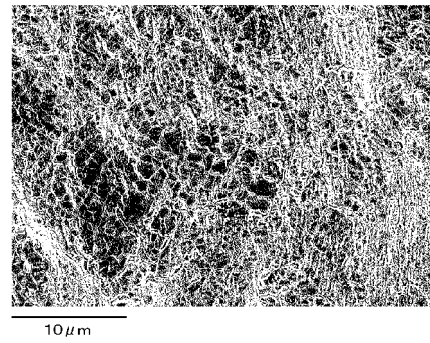
【 図 4 】



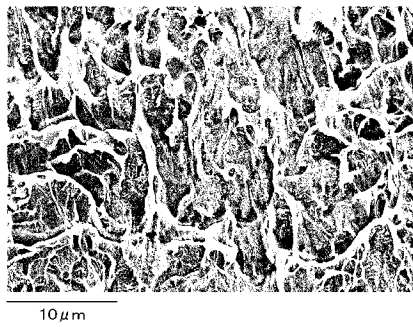
【 図 5 】



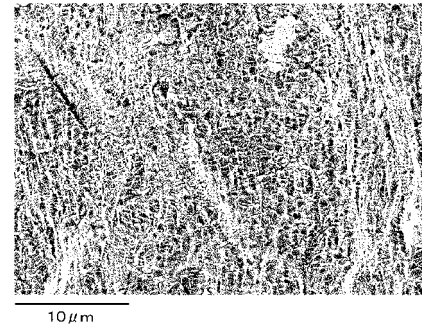
【 図 7 】



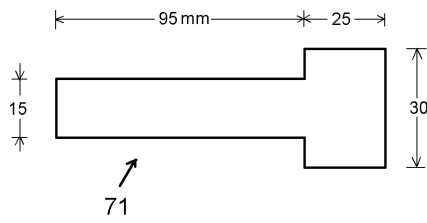
【 図 6 】



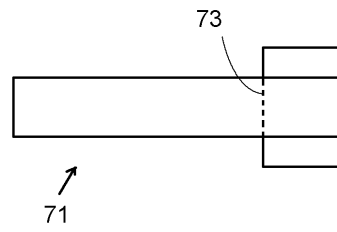
【 図 8 】



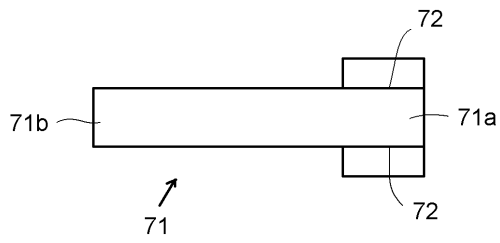
【図 9】



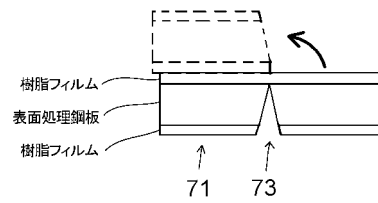
【図 11】



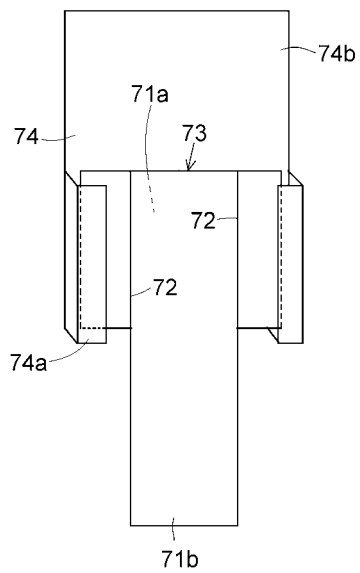
【図 10】



【図 12】



【図 13】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-330990(JP,A)  
特開平11-131285(JP,A)  
特開2000-273686(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D	1/00	~	3/66
C25D	5/00	~	7/12
C23C	24/00	~	30/00
B32B	1/00	~	43/00